

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200354

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 22 C 38/00 302 Z  
38/58  
F 01 L 3/02 J 8206-3G

審査請求 未請求 請求項の数3 (全7頁)

(21)出願番号	特願平4-349531	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22)出願日	平成4年(1992)12月28日	(72)発明者	藤田 順弘 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
		(72)発明者	菊池 正夫 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
		(72)発明者	鈴木 亨 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大関 和夫
			最終頁に続く

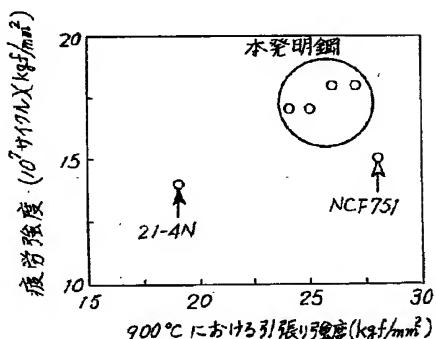
(54)【発明の名称】 排気バルブ用耐熱鋼

(57)【要約】

【目的】 本発明は、自動車等の内燃機関の排気バルブ等の高温部材で、高温強度や高温疲労強度に優れた耐熱鋼を提供する。

【構成】 21-4N鋼の高温強度および高温疲労強度の改善に関するもので、炭窒化物の析出強化+固溶強化による高温強化を図った。析出強化としては炭窒化物形成元素の中でも、Vの単独添加が最も効果的である。

V、MoおよびWの単独および複合添加量を最適化し、熱間加工性および常温延性を確保しつつ、900°Cの引張り強度で23kgf/mm<sup>2</sup>よりも高く、900°Cの回転曲げ疲労強度が16kgf/mm<sup>2</sup>よりも高い排気バルブ用耐熱鋼である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%（以下%と略す）で

C : 0. 3～0. 6%

Si : 0. 1～1. 0%

Mn : 8. 0～11. 0%

Cr : 19. 0～25. 0%

Ni : 3. 0～10. 0%

V : 0. 3～1. 0%

N : 0. 3～0. 6%

の範囲にあり、残部がFeおよび不可避的不純物からなり、900°Cにおける高温引張り強度が23kgf/mm<sup>2</sup>より高く、かつ900°Cの回転曲げ疲労強度が16kgf/mm<sup>2</sup>より高い排気バルブ用耐熱鋼。

【請求項2】 重量%で

C : 0. 3～0. 6%

Si : 0. 1～1. 0%

Mn : 8. 0～11. 0%

Cr : 19. 0～25. 0%

Ni : 3. 0～10. 0%

V : 0. 1～0. 7%

N : 0. 3～0. 6%

の範囲にあり、

Mo : 0. 5～5. 0%

W : 0. 5～5. 0%

の少なくとも1種以上を0. 5%≤Mo+W≤5. 0%を満たす範囲で含み、残部がFeおよび不可避的不純物からなり、900°Cにおける高温引張り強度が23kgf/mm<sup>2</sup>より高く、かつ900°Cの回転曲げ疲労強度が16kgf/mm<sup>2</sup>より高い排気バルブ用耐熱鋼。

【請求項3】 重量%で

C : 0. 3～0. 6%

Si : 0. 1～1. 0%

Mn : 8. 0～11. 0%

Cr : 19. 0～25. 0%

Ni : 3. 0～10. 0%

N : 0. 3～0. 6%

の範囲にあり、

Mo : 1. 0～5. 0%

W : 1. 0～5. 0%

の少なくとも1種以上を1. 0%≤Mo+W≤7. 0%を満たす範囲で含み、残部がFeおよび不可避的不純物からなり、900°Cにおける高温引張り強度が23kgf/mm<sup>2</sup>より高く、かつ900°Cの回転曲げ疲労強度が16kgf/mm<sup>2</sup>より高い排気バルブ用耐熱鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等の内燃機関の排気バルブ等の高温部材で、高温強度や高温疲労強度に優れた耐熱鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車の燃費向上・高出力化が望まれ、これに伴い排気ガス温度も900°C付近にまで上昇してきている。これまで、自動車ガソリンエンジン等の排気バルブ用材料としては、21-4N鋼（SUH35:0.5C-9Mn-21Cr-4Ni-0.4N）が広く用いられてきたが、この鋼は排ガスの高温化に対応十分な高温強度や高温疲労強度を有していない。また、21-4Nの高温強度不足の観点から、NCF751等のNi基合金を用いることで対処している場合もあるが、850°C以上の高温疲労強度はNCF751も21-4Nとほぼ同レベルであり、かつNi基合金はコスト高であるため、コスト性能のバランスが不十分である。また、一部では、排気バルブの温度を下げるために、中空化し、Na封入することで対処している。しかし、中空化加工はコスト高になり、かつNaは取扱いが非常に困難で危険を伴うという問題点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の排気バルブ用材料では、排ガスの高温化に対して、高温特性、特に高温疲労強度の点で不十分な場合や、素材の高性能化（Ni基合金の使用）やバルブ材の低温化（中空バルブ）のために高コストであったり、製品取扱い上危険を伴うと言った問題をかかえている。本発明は、経済性を確保しつつ、熱間加工性を劣化させずに高温強度および高温疲労強度を改善した排気バルブ用耐熱鋼を提供することを目的としている。すなわち、バルブシート等の相手部材の材質の変更を最小限にするとともに、経済性を確保するため21-4N鋼を基本成分とし、これにV、MoあるいはWを適量添加することで高温強度および高温疲労強度の改善を図るものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、経済性を確保するという観点から現行の21-4N鋼を基本組成とし、これの高温強度および高温疲労強度を向上させるため、析出強化および固溶強化を用いることを基本技術思想とするもので、第1の発明は、析出強化による高温強度および高温疲労強度の改善を図るべく構成したものである。すなわち、析出強化は、①固溶強化に比べ強化量が大きいこと、②析出物の種類によりその強化量や強化の温度依存性が異なってくることを特に考慮して、V单独添加による炭窒化物による析出強化とした。図1～3に示すように、従来材である21-4NとNCF751とを比較すると、全温度域にわたってNCF751が21-4Nに比べ高強度になっているが、その差は高温になるほど小さくなり、950°Cでは両材の高温強度はほぼ同レベルになってしまふ。また、高温疲労強度については、やはり低温側では21-4Nに比べNCF751が高い疲労強度を有しているが、900°Cになると両材の疲労強度はほぼ同レベルになる。これは、両材の高温強化機構の違いからくるもので21-4Nが炭窒化物によ

る析出強化であるのに対し、N C F 7 5 1は $\gamma'$ による析出強化であるためで、 $\gamma'$ の析出強化は炭窒化物の析出強化に比べ温度依存性が強く、高温になると $\gamma'$ の析出強化は効果が著しく薄れるのである。この点に着目し、炭窒化物の析出強化+固溶強化による高温強化を図った。炭窒化物形成元素の中でも、Vの単独添加が最も効果的であることを見出した。Ti、Nb、TaあるいはZrと言った炭窒化物形成元素についても高温強化には効果的であるが、Vの効果ほどではなく、Vとこれらの複合添加は、Vの効果を阻害するものであることを見出した。これは、Vの炭窒化物が高温強化に最も有効であり、TiやNbの様にVよりもC、Nとの親和力が大きい元素を複合添加するとVの炭窒化物が析出しにくくなるめ、Vの効果が薄れてしまうのである。したがって、析出強化としてはVの単独添加による炭窒化物析出強化にて高温強度および高温疲労強度の改善を図るものである。

【0005】第2の発明は、このような、Vの効果を阻害することなく、さらに強化するための方法としてMoあるいはWの単独または複合添加による固溶強化を図るうとするものである。固溶強化元素として700℃以上の温度域で固溶量を確保できるMoあるいはWの単独または複合添加が有効であることを見出した。第3の発明は、固溶強化は析出強化に比べて長時間安定した高温強度等を確保できるため高温疲労や長時間クリープに対しては有効な強化手法であり、Vを添加しない場合、高温強度および高温疲労強度を向上させる方法として固溶強化能の高いMoあるいはWの単独または複合添加が特に高温疲労強度の向上に有効であることを見出したに基づくものである。

#### 【0006】

【作用】本発明における合金元素の添加量の限定理由を以下に述べる。

C：析出強化に必須な添加元素であり、高温強度および高温疲労強度を確保するために0.3%以上とした。一方、0.6%を超える添加は、熱間加工性、切削性および常温延性を低下させるためこれを上限とした。

【0007】Si：脱酸材として用い、耐酸化性向上に有効であるため0.1%以上とした。一方、1.0%を超える添加は常温延性を低下させるためこれを上限とした。

Mn：オーステナイト形成元素であり8.0%以上の添加が必要である。一方、11.0%を超える添加は耐酸化性を阻害するためこれを上限とした。

Cr：耐酸化性確保のため9.0%以上とした。また、25.0%を超える添加は、800～900℃程度の温度域では、さらなる耐酸化性の向上はなく、これを上限とした。

【0008】Ni：オーステナイト形成元素であり、耐熱性向上に有効であるため3.0%以上とした。しか

し、10.0%を超える添加は、オーステナイト安定性や耐熱性向上の寄与率が小さくなるため、これを上限とした。

V：析出強化による高温強度および高温疲労強度の改善に不可欠な元素である。Vの炭窒化物は、他の炭窒化物に比べ比較的高温長時間に亘って安定であるため、高温強度および高温疲労強度を向上させるために有効な析出物である。一方、過剰添加は熱間加工性および常温延性の低下を招くため、高温強度および高温疲労強度と熱間加工性および常温延性の観点から、単独添加の場合（請求項1）0.3～1.0%とした。また、固溶強化元素であるMoおよび/またはWとの複合添加の場合（請求項2）には、Moおよび/またはWの添加も熱間加工性を劣化させるため、V単独添加の場合より低い添加量にする必要があり、0.1～0.7%とした。

【0009】N：析出強化に必須な添加元素であり、高温強度および高温疲労強度を確保するために0.3%以上とした。一方、0.6%を超える添加は、熱間加工性、切削性および常温延性を低下させるため、これを上限とした。

Mo：固溶強化元素として700℃以上の温度域で固溶量を確保できるMoあるいはWの単独または複合添加が有効であることを見出した。第3の発明は、固溶強化は析出強化に比べて長時間安定した高温強度等を確保できるため高温疲労や長時間クリープに対しては有効な強化手法であり、Vを添加しない場合、高温強度および高温疲労強度を向上させる方法として固溶強化能の高いMoあるいはWの単独または複合添加が特に高温疲労強度の向上に有効であることを見出したに基づくものである。

【0010】W：固溶強化による高温強度および高温疲労強度の改善に不可欠な元素である。固溶強化は析出強化に比べその強化量は小さいものの長時間安定性に優れている。一方、過剰添加は熱間加工性を著しく低下させる。このため、高温強度および高温疲労強度と熱間加工性および常温延性との両立の観点から、V無添加の場合である請求項3では1.0～5.0%、Vとの複合添加の場合である請求項2では0.5～5.0%とした。また、Wと複合で、V無添加の場合1.0%≤Mo+W≤7.0%とし、V添加の場合0.5%≤Mo+W≤5.0%とした。

【0011】W：固溶強化による高温強度および高温疲労強度の改善に不可欠な元素である。固溶強化は析出強化に比べその強化量は小さいものの長時間安定性に優れている。一方、過剰添加は熱間加工性を著しく低下させる。このため、高温強度および高温疲労強度と熱間加工性および常温延性との両立の観点から、V無添加の場合である請求項3では1.0～5.0%、Vとの複合添加の場合である請求項2では0.5～5.0%とした。また、Moと複合で、V無添加の場合1.0%≤Mo+W≤7.0%とし、V添加の場合0.5%≤Mo+W≤5.0%とした。

【0012】高温強度および高温疲労強度：900℃の引張り強度で23kgf/mm<sup>2</sup>より高く、900℃の回転曲げ疲労強度が15kgf/mm<sup>2</sup>よりも高いことを満たすため、上記化学成分のようにV、MoあるいはWを単独または複合添加することで達成されるものである。

#### 【0012】

【実施例】表1に本発明鋼および比較鋼の化学成分を、

表2に供試鋼の熱間加工性と材質特性をそれぞれ示す。なお、供試鋼は、真空溶製後、熱間鍛造し、1175°Cにて固溶化処理した後、760°C×4時間保定後、空冷の時効を施し、各種試験片を採取した。

【0013】表2に示すように、Vの単独添加（請求項1）で1.0%を超えて添加したJ鋼は、熱間加工性が良好でなく、鍛造時に表面割れが発生し、試験片採取が一応できる程度である。また、常温延性も10%を切る値で、Vの過剰添加は熱間加工性および常温延性ともに劣化させる。また、高温強度および高温疲労強度を0.87%のVを添加したB鋼と比較すると、大きな差はない、Vを1%を超えて添加しても高温強度および高温疲労強度のさらなる向上はない。また、A鋼と21-4N鋼の比較から、Vは0.3%以上添加することで高温強度および高温疲労強度が確保できることがわかる。

【0014】MoおよびWとVを複合添加する（請求項2）と、C-E鋼と21-4N鋼との比較から、高温強度および高温疲労強度が改善され、常温の延性も確保できることがわかる。一方、K鋼の例からわかるように、

Moが5%を超えると、また、Mo+Wで5%を超えると熱間加工性が劣化し、鍛造時に割れが多発してしまう。さらにVについてもM鋼の例からわかる通り、MoやWと複合添加する場合は0.7%を超えると熱間加工性が劣化してしまう。

【0015】MoやWを添加（請求項3）すると、F～H鋼の例からわかるように21-4Nに比べ高温強度および高温疲労強度が改善され、常温の延性も確保できる。しかし、L鋼の例からわかるように、Wが5%を超えると、またMo+Wで7%を超えると熱間加工性が劣化し、鍛造時に割れが多発してしまう。Mo、WあるいはVを添加してもTiあるいはNbを添加してしまうと、O鋼とD鋼、N鋼とA鋼とをそれぞれ比較することでわかるように、21-4Nに比べ高温強度および高温疲労強度を改善することはできるが、TiあるいはNbを添加しない方がその改善効果が大きいことがわかる。

【0016】

【表1】

本発明鋼および比較鋼の化学成分(単位:mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Nb	V	Al	N	Fe
本 発 明 鋼	A	0.51	0.2	9.8	0.02	0.005	4.3	21.0	-	-	-	-	0.35	0.02	0.35
	B	0.42	0.3	9.1	0.03	0.003	4.5	21.5	-	-	-	-	0.87	0.02	0.43
	C	0.53	0.1	10.0	0.02	0.007	4.7	20.0	4.0	-	-	-	0.18	0.03	0.37
	D	0.55	0.5	9.7	0.04	0.005	3.5	20.5	1.0	2.5	-	-	0.30	0.02	0.40
	E	0.52	0.3	9.5	0.03	0.004	5.0	22.0	-	4.6	-	-	0.20	0.04	0.33
	F	0.37	0.7	8.7	0.04	0.006	4.0	21.3	4.8	-	-	-	-	0.02	0.50
	G	0.46	0.6	9.0	0.03	0.005	4.5	20.0	2.5	1.8	-	-	-	0.02	0.41
	H	0.50	0.8	9.5	0.03	0.007	4.9	22.5	-	4.6	-	-	-	0.02	0.32
比 較 鋼	J	0.42	0.2	9.8	0.02	0.005	3.5	21.0	-	-	-	-	1.30	0.02	0.37
	K	0.52	0.2	10.2	0.02	0.006	3.7	21.5	5.6	1.8	-	-	0.30	0.03	0.40
	L	0.55	0.4	9.5	0.03	0.005	3.9	21.7	1.7	6.0	-	-	-	0.02	0.39
	M	0.46	0.3	9.6	0.03	0.004	4.1	21.5	1.2	2.9	-	-	0.80	0.02	0.41
	N	0.52	0.2	9.7	0.03	0.006	4.0	21.4	-	0.3	-	-	0.43	0.02	0.43
	O	0.45	0.3	9.9	0.03	0.004	4.3	21.9	1.0	3.0	-	-	1.0	0.30	0.39
	21-4N	0.51	0.1	9.8	0.03	0.002	3.4	21.9	-	-	-	-	-	0.01	0.39
	NCP751	0.05	0.3	0.2	0.01	0.002	Bal.	15.3	-	-	2.4	1.0	-	1.16	-

\*\* 【表2】

【0017】

## 供試鋼の熱間加工性と材質特性

		* 热間加工性	常温引張り 破断伸び;%	900°C引張り 强度;kgf/mm <sup>2</sup>	900°C回転曲げ 疲労强度;kgf/mm <sup>2</sup>
本発明鋼	A	○	1.8	2.4	1.7
	B	○	1.5	2.7	1.8
	C	○	1.5	2.6	1.8
	D	○	1.6	2.7	1.8
	E	○	1.6	2.6	1.8
	F	○	1.7	2.5	1.7
	G	○	1.9	2.5	1.7
	H	○	1.8	2.5	1.7
比較鋼	J	△	9	2.7	1.8
	K	×			
	L	×			
	M	×			
	N	○	1.8	2.1	1.5
	O	○	1.7	2.2	1.5
21-4N	○	1.5	1.9	1.4	
NCF751	△		2.8		1.5

\* ; ○ : 継造時割れなし

△ : 継造時一部表面微小割れあり、試験片採取可能

× : 継造時割れ多発、試験片採取不能

## 【0018】

【発明の効果】本発明に従った鋼は、排ガスの高温化に対応可能な高温強度および高温疲労強度を有する。即ち、本発明は、900°Cにおける高温引張り強度が23 kgf/mm<sup>2</sup>より高く、かつ900°Cにおける回転曲げ疲労強度が16 kgf/mm<sup>2</sup>より高く、経済性および熱間加工性を確保できる排気バルブ用耐熱鋼を提供できる。

## \* 【図面の簡単な説明】

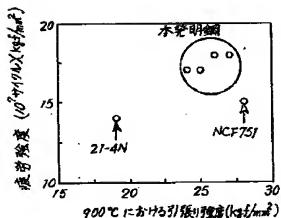
【図1】NCF751、21-4N鋼および本発明鋼の900°Cの高温引張り強度と疲労強度との関係を示す図である。

【図2】NCF751および21-4N鋼の高温引張り強度と試験温度の関係を示す図である。

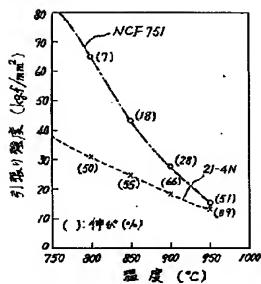
【図3】NCF751および21-4N鋼の高温疲労特性を示す図である。

\*

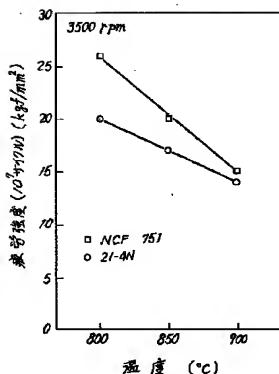
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山中 幹雄

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内